

## К ПРОБЛЕМАМ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА $UF_6$ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Б.Г. Джаваев, О.В. Елистратов

624130, Новоуральск, Дзержинского, 2

Уральский электрохимический комбинат, ЦЗЛ

Джаваев Борис Григорьевич - руководитель группы товарного контроля и стандартных образцов центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Елистратов Олег Владимирович - инженер группы товарного контроля и стандартных образцов центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Определение изотопного состава  $UF_6$  является главной составляющей аналитического контроля технологического процесса разделения изотопов урана. В последние годы обозначилась тенденция возрастания внимания потребителей гексафторида урана к содержанию в нем "минорных" изотопов -  $^{234}U$  и  $^{236}U$ . Особенно обострилась эта проблема в связи с переработкой оружейного урана в энергетический. Это способствовало разработке и широкому применению в масс-спектрометрической практике методики относительных измерений пробы и стандартного образца (СО) с использованием четырехколлекторной приемной системы, позволяющей одновременно измерять ионные токи, образованные всеми изотопами урана:  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$  и  $^{238}U$  (рис. 1).

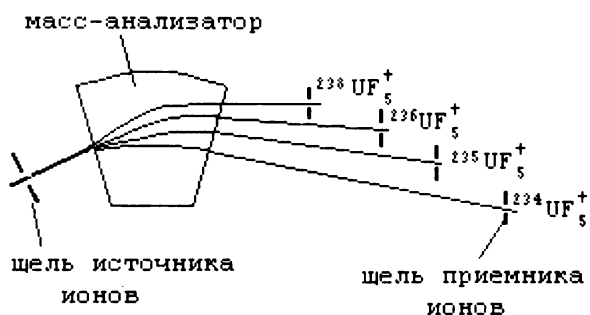


Рис.1. Принципиальная схема четырехколлекторной системы регистрации ионов

Выполняя поочередные напуски в масс-спектрометр СО и пробы и измеряя интенсивности аналитических сигналов, определяют множитель  $E_i$  для  $i$ -го изотопа, равный усредненному отношению декад пробы и СО:

$$E_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{d_{ij}^{np}}{d_{ij}^{co}} \quad (1)$$

где  $n$  - количество пар напусков пробы и СО.

Декады пробы и СО по  $i$ -му изотопу соответственно равны:

$$d_i^{np} = \left( \frac{U_i}{U_s} \right)_{np} ; \quad d_i^{co} = \left( \frac{U_i}{U_s} \right)_{co} \quad (2)$$

где  $I_i$  - интенсивность аналитического сигнала  $UF_5^+$ , соответствующего  $i$ -му изотопу, В;

$I_s$  - интенсивность аналитического сигнала  $^{238}UF_5^+$ , В.

Измеренное значение декады пробы определяют по формуле

$$D_i^{np} = E_i \cdot D_i^{co} \quad (3)$$

где  $D_i^{co}$  - паспортное значение декады СО (отношение аттестованных значений атомных концентраций  $i$ -го изотопа и  $^{238}U$ ).

Погрешность определения изотопного состава урана зависит от многих факторов: представительности отбора пробы (гомогенность), качества подготовки пробы к анализу (чистота пробы), качества подготовки масс-спектрометра (разрешающая способность, чувствительность, состояние вакуума, остаточный фон и др.), стабильности ионного тока и источников питания, линейности и стабильности усилителей ионного тока и других факторов. Однако наибольший вклад в погрешность измерения изотопного состава вносит эффект памяти, который обусловлен физико-химическими процессами, происходящими на поверхностях, с которыми соприкасается гексафторид урана. В результате этих процессов происходит взаимное влияние пробы и стандартного образца, а также всех предыдущих напусков  $UF_6$ . Поэтому перед началом измерения проб с помощью двух стандартных образцов ("верхнего" - СО1 и "нижнего" - СО2) измеряют коэффициенты памяти  $M_i$ , которые характеризуют состояние внутренних поверхностей масс-спектрометра.

$$M_i^H = \frac{D_i^B - D_i^H}{D_i^B - D_i^{измер}} : M_i^B = \frac{D_i^B - D_i^H}{D_i^B - D_i^{измер}} \quad (4)$$

где  $D_i^B, D_i^H$  - паспортные значения декад большего и меньшего СО;

$D_i^{измер}$  - измеренные значения декад, вычисленные согласно (1-2), в первом случае пробой считают СО1, во втором - СО2.

Истинное значение декады пробы  $D_i^{ист}$  с учетом коэффициента памяти определяют по формуле (в случае измерения пробы с СО2)

$$D_i^{ист} = D_i^H + M_i^H \cdot (D_i^{пр} - D_i^H) \quad (5)$$

Если коэффициент памяти не меняется во время измерений и равен постоянной величине  $M_i$ , тогда, используя вышеприведенные выражения, можно рассчитать декаду  $i$ -го изотопа с высокой точностью. Концентрация  $i$ -го изотопа вычисляется по формуле:

$$C_i = \frac{D_i}{\sum D_i + 1} \quad (6)$$

Точность измерений в этом случае определяется стабильностью измерительной аппаратуры и точностью паспортных значений декад СО. Однако в процессе измерений вследствие посто-

янного взаимодействия  $UF_6$  с внутренними поверхностями масс-спектрометра коэффициент памяти меняется и иногда очень существенно. Анализ выражений (1) - (5) показывает, что зависимость относительной погрешности измерений  $\delta$  от изменения коэффициента памяти  $DM_i$  и от относительной разности содержания изотопов урана в пробе и стандартном образце  $K_i$  имеет вид

$$\delta = \frac{\Delta M_i}{M_i + \Delta M_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_i}\right) \cdot 100 \% \quad (7)$$

$$K_i = \frac{C_i^{пр}}{C_i^{ст}}$$

Поэтому для снижения погрешностей измерений, вызванных изменением коэффициента памяти, следует уменьшать коэффициенты  $K_i$ , т.е. подбирать СО близким к пробе по изотопному составу урана. Согласно действующей методике измерений, содержание определяемого изотопа в пробе и СО для диапазона концентраций, меньших 10%, при прецизионных измерениях не должно отличаться более чем на 5% ( $K_i < 1.05$ ). Однако подобрать один СО для измеряемой пробы, в котором  $K_i$  для  $^{234}U$ ,  $^{235}U$  и  $^{236}U$  не превышали бы 1.05, часто невозможно, и выполнение только условия  $K_{235} < 1.05$  приводит к увеличению погрешностей измерения "малых" изотопов урана. Поэтому для повышения точности измерений необходимо, чтобы эффект памяти масс-спектрометра был минимальным. Это позволит увеличить  $K_i$  при сохранении точности измерений.

Поверхность напускной системы предлагаемого заводом-изготовителем масс-спектрометра МИ-1201 (г.Сумы, Украина), предназначенного для измерения изотопного состава  $UF_6$ , условно можно разделить на три части (рис. 2). Взаимодействие  $UF_6$  с поверхностями в каждой из этих частей происходит при различных физических условиях.

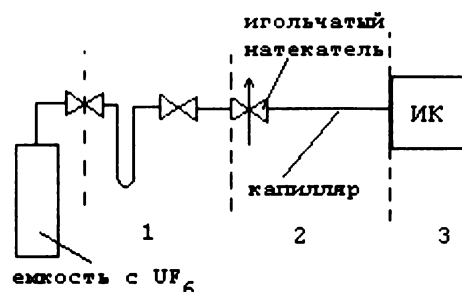


Рис.2. Принципиальная система ввода газа в масс-спектрометре МИ-1201

К первой части напускной системы относятся трубопроводы, соединяющие игольчатый напекатель с емкостью, содержащей исследуемую пробу. Давление гексафторида урана в этой части составляет  $5+9$  кПа, а температура равна комнатной. Во вторую часть входит капилляр (обычно медная трубка с внутренним диаметром 3 мм), соединяющий игольчатый напекатель с источником масс-спектрометра. Давление в нем значительно меньше -  $0.1+1$  Па.

К третьей части относится поверхность ионизационной камеры (ИК) источника ионов, в котором происходит ионизация  $UF_6$  электронным ударом. В результате сложных процессов, происходящих при ионизации, поверхность ИК нагревается до температуры 500-700 К. Давление в области ионизации составляет  $10^{-2}+10^{-3}$  Па.

Значения коэффициентов памяти для вышеописанной системы ввода газа в масс-спектрометр составляют:  $M_{235}=1.01+1.05$  ( $C_{235}=0.5+5\%$  атомных);  $M_{234}=1.05+1.2$  ( $C_{ат}=0.02+0.1\%$  ат.);  $M_{236}=1.2+1.8$  ( $C_{ат}=0.001+0.01\%$  ат.), т.е. значения  $M_i$  увеличиваются при уменьшении концентрации изотопа.

Многочисленные исследования показывают, что основным источником памяти в масс-спектрометре является источник ионов. Происходящие в нем реакции изотопного обмена  $UF_6$  с коррозионными отложениями дают основной вклад в эффект памяти масс-спектрометра. Рентгенофазовый анализ коррозионных отложений свидетельствует о том, что  $U_3O_5F_8$  является основной их составляющей, хотя присутствуют также конечные продукты химических реакций:  $UF_4$  и  $UO_2F_2$ .

Для исключения взаимодействия  $UF_6$  с поверхностью ИК была сконструирована система молекулярного напуска газа в источник ионов масс-спектрометра (по аналогии с системой, используемой в масс-спектрометре фирмы Finnigan MAT MAT-281), которая обеспечивает прохождение газа через ИК в виде сфокусированного молекулярного пучка без взаимодействия с поверхностью источника ионов (рис.3).

Фокусировка осуществляется с помощью эмиттера молекулярного пучка, состоящего из множества длинных и строго параллельных каналов, которые направлены к входному отверстию ионизационного короба. Эмиттер представляет из себя два тщательно притертых друг к другу бруска из нержавеющей стали, в одном из которых прорезан канал с поперечным сечением  $1 \times 3$  мм. В канал уложены 4 гофрированных

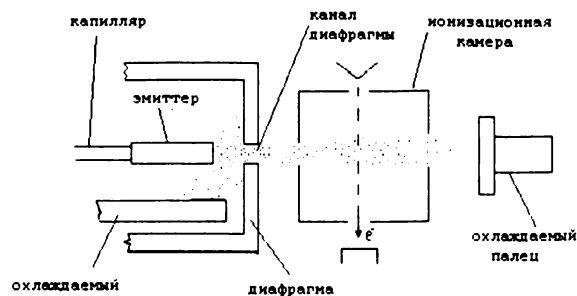


Рис.3.Схема молекулярного ввода пробы в масс-спектрометр

и 3 плоских пластины из золотой фольги толщиной 0.02 мм (рис.4). Такая конструкция разбивает весь прямоугольный канал на ~25 каналов, причем режим течения газа через них является молекулярным. Чтобы избавиться от молекул, покидающих молекулярный пучок в результате рассеивания, между эмиттером молекулярного пучка и ионизационным коробом на расстоянии 10 мм от эмиттера расположена диафрагма с прорезанным в ней каналом, длина которого равна 8 мм, а геометрические размеры сечения равны размерам канала в эмиттере.

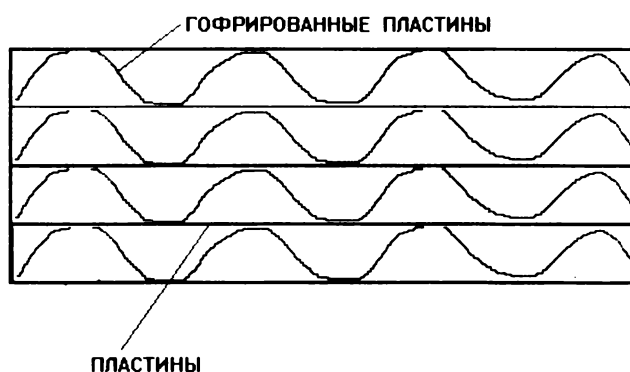


Рис.4.Поперечный разрез эмиттера молекулярного пучка

При установке такой системы ввода  $UF_6$  на масс-спектрометре МИ1201 эффект памяти значительно уменьшается: для концентраций  $C_{235}=3+5\%$  коэффициент памяти  $M_{235}$  становится меньше 1.003.

Используя выражение (7), можно оценить изменение коэффициента памяти  $DM_i$ , вызванное относительной погрешностью  $CO d_{CO}$ . Так, при  $d_{CO} < 0.05\%$  (погрешность аттестации) и  $K=1.05$  коэффициент памяти будет лежать в пределах  $1.000 \pm 0.002$ . Следовательно, при исключении взаимодействия  $UF_6$  со стенками ИК и концентрации  $i$ -го изотопа больше 3% точность измерений обуславливается только точностью паспортных значений  $CO$ . Но при уменьшении концент-

рации коэффициент памяти увеличивается, так, например, при  $C_i = 0.5\%$   $M_i$  уже составляет  $\sim 1.01$ .

Второе место по вкладу в эффект памяти занимает 2 часть системы напуска - капилляр (рис.2, 3). Поверхность его достаточно велика (длина капилляра  $\sim 300$ мм), поэтому процессы сорбции приводят к изотопному разбавлению.

Установлено, что увеличение давления в капилляре приводит к снижению эффекта памяти, так, например, при увеличении массового расхода  $G_m$  с 1 до  $5+10$  мг/час  $M_i$  уменьшается с 1.01 до 1.003 при концентрации  $i$ -го изотопа 0.5-1.0% атомных. Давление газа в ИК источника ионов не должно превышать линейной области зависимости  $I(P)$ , поэтому увеличение расхода через капилляр осуществлялось путем деления потока газа (рис.5), при этом расход в источник ионов оставался постоянным.

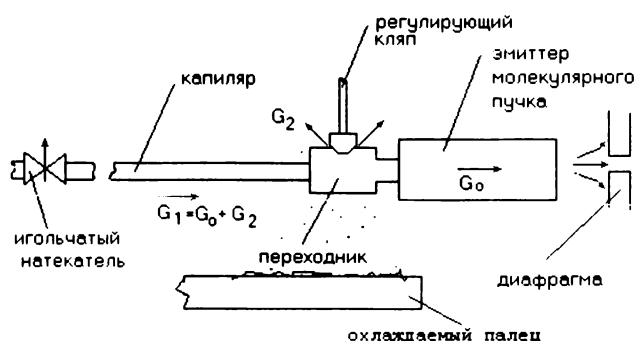


Рис.5. Принципиальная схема разделения потока  $UF_6$  в системе ввода:

$G_0$  - поток через эмиттер;

$G_2$  - поток в открытую область масс-спектрометра, где  $UF_6$  конденсируется на охлаждаемый палец

\* \* \* \* \*

В системе напуска масс-спектрометра фирмы Finnigan MAT MAT-281 давление гексафторида урана составляет  $30+50$  Па, поэтому коэффициенты памяти существенно меньше:  $M_i < 1.003$  при концентрации  $C_i$  0.2%.

Для оценки влияния материала на эффект памяти масс-спектрометра были проведены эксперименты с тремя капиллярами одинаковой формы и размеров, изготовленных из меди, никеля и нержавеющей стали. Относительно медного капилляра эффект памяти увеличивается в три раза при использовании капилляра из нержавеющей стали и снижается в два раза при использовании капилляра из никеля.

### Заключение

Использование системы молекулярного напуска гексафторида урана в источник ионов масс-спектрометра и увеличение давления  $UF_6$  в системе напуска позволяют существенно снизить эффект памяти масс-спектрометра. Это, с одной стороны, позволяет повысить точность измерений изотопного состава  $UF_6$ , с другой увеличить разницу в изотопном составе между пробой и СО, что особенно важно при четырехколлекторном методе измерений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunnee C. A new mass spectrometer for precision measurement of the  $^{235}U/^{238}U$  isotopic ratio of  $UF_6$ // Advances in mass spectrometry. 1963. Vol.2, 1963. P.230-250.
2. Рамзей Н. Молекулярные пучки. М.: ИЛ. 1960.